ACADÉMIE DES SCIENCES.

SEANCE DU LUNDI 2 OCTOBRE 1939.

PRÉSIDENCE DE M. AUGUSTE BÉHAL.



CORRESPONDANCE.

GÉOMÉTRIE. — *Nouvelles recherches sur les singularités des espaces-temps extérieurs.* Note de M. ANDRÉ LICHNEROWICZ, présentée par M. Élie Cartan.

But de cette Note. — J'ai établi dans ma Thèse (¹) le résultat suivant :

Étant donné un champ extérieur statique du type le plus général, tout tube d'univers de ce champ qui peut être meublé par une distribution matérielle produisant un champ intérieur statique, compatible avec le champ extérieur, contient nécessairement des singularités du champ extérieur.

Je me propose maintenant d'établir le même résultat dans le cas où la distribution matérielle est remplacée par une distribution d'énergie d'origine électromagnétique. Ainsi s'étend, en accord avec les résultats de ma Thèse, le rôle joué par les singularités du ds^2 extérieur dans la représentation relativiste de l'énergie.

Notations. — J'utilise dans la suite les notations de mon précédent travail. En particulier, pour mettre en évidence l'indice 4 réservé à la variable présentant le caractère temporel, j'introduirai des indices grecs à 4 valeurs et des indices latins ne pouvant prendre que 3 valeurs seulement.

THÉORÈME. — *Dans un champ extérieur statique, tout tube d'univers qui peut être meublé statiquement par un champ électromagnétique contient nécessairement des singularités du champ extérieur.*

Démonstration. — Soient

$$R^{\mu}_{\lambda} = \chi T^{\mu}_{\lambda}$$

les équations d'Einstein du cas intérieur, où T^{μ}_{λ} désigne le tenseur d'énergie électromagnétique. Si $F_{\lambda\mu}$ représente le tenseur antisymétrique du champ

---

(¹) *Sur certains problèmes globaux relatifs au système des équations d'Einstein.* Paris, 1939, p. 65-69.

électromagnétique, il vient

$$T^{\mu}_{\lambda} = \frac{1}{4} g^{\mu}_{\lambda} F_{\alpha\beta} F^{\alpha\beta} - F_{\lambda\alpha} F^{\mu\alpha}.$$

En particulier l'équation d'Einstein, qui présente, dans l'espace, le caractère scalaire, peut s'écrire

$$R^{4}_{4} = \chi \left[\frac{1}{4} F_{\alpha\beta} F^{\alpha\beta} - F_{4\alpha} F^{4\alpha} \right].$$

En mettant en évidence, dans le second membre, les composantes électriques et les composantes magnétiques du champ, il est possible de mettre l'équation précédente sous la forme

$$\text{(E)} \qquad R^{4}_{4} = \frac{\chi}{2} \left[\frac{1}{2} g^{ih} g^{jk} F_{ij} F_{hk} + (g^{4i} g^{4j} - g^{44} g^{ij}) F_{4i} F_{4j} \right].$$

Or, en vertu des conditions relatives à l'espace et au temps, g^{44} est une quantité positive, et la forme quadratique admettant les g^{ij} pour coefficients est définie négative. Il résulte alors de l'équation (E) que la composante R^{4}_{4} du tenseur de Ricci est *essentiellement positive* dans les domaines occupés par le champ électromagnétique.

Ce résultat permet l'application de la méthode générale que j'ai donnée dans ma Thèse ([2]), et la démonstration est, dès lors, en tout point analogue à celle donnée dans le cas d'une distribution matérielle.

PHOTOCHIMIE. — *Émission de rayonnement ultraviolet et thermolyse de l'azoture de fer.* Note de M. **Charles Racz**, présentée par M. Jean Perrin.

L'émission de la lumière ultraviolette accompagnant la décomposition thermique des azotures de Na, K, Ag, Pb, I, Tl a été le sujet de nombreux travaux ([1]) et ([2]). On a trouvé comme énergies d'activation mesurées

---

([2]) Pages 64-65.

([1]) R. Audubert et H. Muraour, *Comptes rendus,* 204, 1937, p. 431; R. Audubert, *J. Chim. Phys.*, 34, 1937, p. 405; *Comptes rendus*, 205, 1937, p. 133; 206, 1938, p. 748; J. Mattler, *J. Chim. Phys.*, 35, 1938, p. 277; R. Audubert, *Trans. Faraday Soc.*, 35, 1938, p. 197.

([2]) R. Audubert et J. Mattler, *Comptes rendus,* 205, 1938, p. 1639; R. Audubert et Racz, *ibid.*, 208, 1939, p. 1810.

photogéniquement soit 48 000 cal., soit 24 000 cal., valeurs caractéristiques de (N^3) et dans une atmosphère oxydant 65 000 cal. correspondant à un processus d'oxydation.

Il était intéressant d'étudier un azoture d'un métal trivalent tel que $(N^3)^3Fe$. Ce sel a été préparé suivant la méthode de Wöhler et Martin [3]. L'émission était décelée par un compteur photoélectrique de CuI dont la sensibilité spectrale est située entre 1900 et 2700 Å avec maximum à 2350 Å. Les résultats suivants ont été obtenus :

Dans l'air libre la décomposition de $(N^3)^3Fe$ est accompagnée d'une forte émission ultraviolette, mais les valeurs des énergies d'activation correspondantes ne sont pas aussi régulières que dans le cas des autres azotures déjà étudiés. En faisant une statistique, nous avons distingué trois énergies d'activation dont les valeurs moyennes en fonction des températures croissantes sont

$$47\,000 \pm 2500\,\text{cal.}; \quad 33\,500 \pm 4500\,\text{cal.}; \quad 64\,000 \pm 5000\,\text{cal.}$$

L'émission commence vers 270° C. et les deux points de transition sont respectivement situés à 303° ± 4° et 334° ± 5°,6. Mais, si l'on fait l'expérience avec la substance préalablement portée au-dessus de 310° et refroidie, l'émission ne commence qu'à 305° et l'on ne trouve que deux énergies d'activation correspondant à 34000 ± 1000 cal. et 75000 ± 5000 cal.

En atmosphère fermée, d'air ou d'azote, l'azoture de fer explose violemment vers 200°. Dans un courant d'azote l'explosion est légèrement retardée, ce qui permet de faire des mesures. Ainsi dans un courant d'azote l'émission reste assez forte, mais présente un maximum d'environ 20° au-dessous de la température d'explosion (230°), puis retombe vers zéro. La détermination de l'énergie d'activation de la partie ascendante est peu précise et donne 31 000 cal. Dans le cas où l'appareil n'est pas brisé, si l'on continue à chauffer dans l'azote on n'observe aucune émission, mais cette dernière réapparaît si on laisse entrer l'air.

Ces faits expérimentaux peuvent être facilement rattachés aux résultats déjà obtenus avec les autres azotures. En premier lieu, l'énergie d'activation de 64 000 cal. est sensiblement la même que celle obtenue dans l'oxydation des azotures de thallium et de mercure [4]. Ce qui incline à penser que ce processus est indépendant du métal, comme d'ailleurs celui

---

(3) *Ber. d. chem. Ges.*, 50, 1917, p. 594.

(4) Cette dernière n'a pas encore donné lieu à une publication.

qui correspond à 47000 cal., valeur identique à celle qui a été trouvée pour les azotures de Na, K, Ag, Tl. En ce qui concerne la réaction caractérisée par une énergie d'activation de 33000 cal., en raison du très court intervalle de température dans lequel elle est observée, il est difficile de conclure avec certitude qu'elle représente un processus nouveau. Mais, d'une part, l'écart est grand entre cette valeur et celle de 24000 cal. qui représente, comme on sait, la deuxième énergie d'activation des azotures antérieurement étudiés; d'autre part les raisons qui suivent sont aussi en faveur de l'existence d'un mécanisme de thermolyse différent.

La présence de l'oxygène semble favoriser la rupture des chaînes ramifiées, ce qui explique le fort déplacement de la zone de stabilité en atmosphère d'azote. D'autre part le fait qu'avec une substance préalablement chauffée, la première phase de la thermolyse correspondant à 47000 cal. disparaît, montre que la deuxième phase relative à 33000 cal. doit se rapporter à un produit relativement stable, différant de $(N^3)^3Fe$; de cette manière il est facile de comprendre que le début de la dissociation thermique ne libérant pas de fer atomique, pouvant jouer le rôle d'inhibiteur comme Na et Tl ([2]), l'émission qui apparaît d'abord en milieu d'azote présente un maximum et diminue par suite de la libération d'atomes de fer par le processus correspondant à 33000 cal.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Les variations des grandes gerbes de rayons cosmiques en fonction de la pression barométrique, de l'altitude et du temps.* Note de MM. **Pierre Auger**, **Robley** et **Pluvinage**, présentée par M. Jean Perrin.

1. Le nombre de coïncidences obtenues par heure avec un système de deux compteurs placés à quelques mètres de distance l'un de l'autre s'accroît fortement lorsque les mesures sont faites en altitude élevée. Cette augmentation peut être due à deux facteurs : d'abord l'accroissement du nombre N de grandes gerbes atmosphériques de rayons cosmiques atteignant en moyenne et par heure le lieu d'observation, puis l'accroissement de la densité de ces gerbes, c'est-à-dire du nombre moyen Δ de trajectoires frappant un mètre carré de surface horizontale. Nous avons montré ([1]) comment on peut évaluer ces deux grandeurs séparément, au

([1]) *Journal de Physique*, 10, 1939, p. 1.

moins d'une façon approximative, en comparant les nombres de coïncidences par heure obtenues avec des systèmes à deux et à trois compteurs, soit n_2 et n_3. Si l'on admet pour simplifier une répartition de hasard uniforme des points d'impact des électrons, on a $n_2=(1-\alpha)^2\text{N}$ et $n_3=(1-\alpha)^3\text{N}$ si l'on pose $\alpha=e^{-\Delta\text{S}}$, où S est la surface utile des compteurs en mètres carrés. On peut alors tirer une évaluation de N et de Δ des mesures de n_2 et de n_3, ce que nous avons fait à Paris (pression atmosphérique $\text{H}=10^{\text{m}},3$ d'eau) et à l'Observatoire du Pic du Midi ($\text{H}=7^{\text{m}},3$ d'eau), avec des systèmes de deux et de trois compteurs placés symétriquement à 2^{m} les uns des autres, dans un plan horizontal. Le tableau suivant donne le résultat des mesures.

H.	S.	n_2.	n_3.	Δ.	N.
10,3	0,02	7,5	2,5	20	67
7,3	0,01	24,1	8,9	40	180

On constate que la densité Δ s'accroît du simple au double et que N est à peu près multiplié par 3. Cet accroissement de N est beaucoup moindre que celui de n_2, à cause de l'augmentation de la densité moyenne.

La valeur élevée de Δ en haute altitude a pu être également déduite de la comparaison des valeurs de n_2 obtenues avec des compteurs de surfaces très différentes. On peut alors en effet éliminer N entre les deux relations que donne la formule indiquée plus haut pour n_2. Le résultat de mesures faites au Jungfraujoch ($\text{H}=6^{\text{m}},8$ d'eau) a conduit pour Δ à des valeurs de l'ordre de 60 par mètre carré, même avec des compteurs éloignés de 50^{m}. Il est évident par ailleurs que les hypothèses utilisées dans ces calculs simples sont insuffisantes, la distribution des trajectoires n'étant pas uniforme et qu'une analyse plus fine serait maintenant nécessaire.

2. Les changements de la valeur de l'écran atmosphérique qui accompagnent les variations de la pression barométrique doivent avoir sur les grandes gerbes des effets analogues à ceux des changements d'altitude. Pour les étudier nous avons enregistré les valeurs de n_2 d'une manière continue pendant 40 jours avec deux compteurs placés à 2^{m} l'un de l'autre. La courbe des valeurs moyennes de n_2, prises par 24 heures, a été comparée à la courbe des moyennes barométriques prises sur les mêmes intervalles de temps. La corrélation excellente de ces courbes a permis d'établir un coefficient barométrique du nombre de coïncidences doubles. Ce nombre n_2 diminuant de 15 % lors d'une augmentation de pression de 1^{cm} de mercure, le coefficient de décroissance massique est $\mu/\rho=-0{,}009\,\text{cm}^2/\text{g}$. Ce coefficient est identique à celui calculé à partir de la variation en

altitude : en effet, en passant de Paris ($H = 10^m,7$) au Pic du Midi ($H = 7^m,3$), le nombre n_2 obtenu avec des appareils identiques a été multiplié par 7, ce qui donne pour μ/ρ la même valeur que ci-dessus. Il n'y a aucune indication d'une anomalie comme celle présentée par les rayons cosmiques du groupe dur. En rapprochant ces résultats de ceux du paragraphe précédent, on peut donc conclure raisonnablement de l'ensemble de ces mesures que le coefficient de décroissance atmosphérique de N, nombre réel de grandes gerbes, est de l'ordre de 0,003 cm^2/g, ce nombre présentant une grande incertitude du fait de l'influence considérable de la valeur de Δ sur les résultats.

Nous avons également enregistré pendant le même temps les variations de la température météorologique, mais la corrélation très étroite qu'elles présentent avec celles de la pression barométrique n'a pas permis de calculer un coefficient de température; on peut cependant conclure qu'il est très petit, s'il existe.

3. Enfin nous avons recherché s'il était possible de mettre en évidence une variation à périodicité diurne du nombre des grandes gerbes, en faisant les moyennes des valeurs de n_2 pour chaque heure notée en temps moyen, pour tous les jours de la durée des expériences (juin-juillet 1939). La courbe obtenue présente des fluctuations totales de 8 % ; si l'on corrige les valeurs de n_2 par l'usage du coefficient donné ci-dessus et en fonction de la variation diurne de la pression barométrique, les fluctuations extrêmes ne dépassent plus guère 3 % de part et d'autre de la moyenne. La fluctuation horaire moyenne est inférieure à 2 %, ce qui est de l'ordre des fluctuations probables puisque chaque moyenne horaire est établie sur quelques milliers de coïncidences. Il n'apparaît donc actuellement aucune variation diurne mesurable dans le nombre des grandes gerbes.

Les grandes gerbes prolongent sensiblement les directions de propagation des particules de haute énergie qui leur ont donné naissance, et ces particules elles-mêmes doivent être peu sensibles aux champs magnétiques terrestre et solaire. On peut donc conclure de nos expériences que les directions de propagation des rayons cosmiques, dans tout le spectre d'énergie, sont réparties isotropiquement dans l'espace loin des corps célestes.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Cyclisation de l'acide benzylidènebenzylsuccinique.* Note (1) de MM. **Ernst Bergmann** et **A. Weizmann**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dufraisse et Houpillart (2) ont décrit la synthèse de la naphtacène-diaquinone-9.11 (I) en partant de l'acide dibenzylidènesuccinique. Comme nous l'avons indiqué (3), nous nous étions proposé de réaliser la même réaction avec l'acide dibenzylsuccinique; la dicétone ainsi obtenue devait être apte à subir la Grignardisation. L'acide benzylidènebenzylsuccinique (II) étant un stade intermédiaire dans cette synthèse, nous avons étudié sa cyclisation.

(I). (II). (III).

(IV). (V).

1° Si le produit brut de condensation (III) entre l'éther méthylique de l'acide benzylsuccinique et l'aldéhyde benzoïque ($C^{18}H^{16}O^{4}$) est distillé dans le vide, on obtient un corps $C^{18}H^{14}O^{3}$, qui distille entre 184 et 188° sous un vide de $0^{mm},02$ et cristallise dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole sous forme de prismes incolores, point de fusion 65-68° (calculé pour $C^{18}H^{14}O^{3}$, C 77,8 %; H 5,0 %; trouvé C 77,0 %; H 5,1 %). Ce composé n'est pas l'anhydride d'un acide dicarboxylique, le titrage montrant la présence d'un groupement acide seulement. D'ailleurs, un des

(1) Séance du 25 septembre 1939.

(2) *Comptes rendus*, 206, 1938, p. 156.

(3) E. Bergmann, *Journ. Chem. Soc. London*, 1938, p. 1147.

anhydrides théoriquement possibles a été décrit par Cordier [1]; il fond à 132°. Nous croyons que la distillation a causé une cyclisation unilatérale et que la nouvelle substance est l'acide benzyl-2-hydroxy-1-naphtalène-carboxylique-3 (III) ou un isomère.

2° L'acide benzyldènebenzylsuccinique, qu'on obtient par traitement du produit brut de la condensation à l'acide acétique glacial, subit une cyclisation bilatérale, si on le chauffe (1^g) avec l'acide sulfurique concentré (100^g) pendant une heure à 70°. Par dilution à l'eau glacée, on obtient un produit $C^{18}H^{12}O^2$, qui cristallise dans le xylène sous forme d'aiguilles rouge foncé, point de fusion 265°, et donne des chiffres analytiques qui sont d'accord avec la formule (IV) (calculé pour $C^{18}H^{12}O^2$, C 83,1 %; H 4,6 %; trouvé, C 83,0 %; H 4,4 %). La forte couleur de cette dicétone est un peu surprenante. Avec le phényllithium (10^{mol}), elle donne un nouveau composé, $C^{24}H^{16}O$, par addition de 1^{mol} du composé organométallique et perte de 1^{mol} d'eau. Ce corps cristallise dans l'acétate de butyle sous forme de courts prismes jaune citron, point de fusion 255°; à l'état liquide, la substance est rouge foncé [calculé pour $C^{24}H^{16}O$, C 90,0 %; H 5,0 %; poids moléculaire 320; trouvé, C 89,8 %; H 4,8 %; poids moléculaire 320 (méthode de Rast)]. Les propriétés sont d'accord avec la formule (V) d'un phényl-9-hydroxy-11-naphtacène. Évidemment le phényllithium réagit sur le groupement cétonique saturé, énolisant en même temps l'autre carbonyle et créant de cette manière une molécule complètement aromatique.

Ces recherches sont continuées.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Étude cristallographique du bromure double de cuivre et de potassium.* Note de M. ALFRED SILBERSTEIN, présentée par M. Paul Lebeau.

Le bromure double de cuivre et de potassium $KCuBr^3$ s'obtient par évaporation sous vide d'une solution aqueuse concentrée d'un mélange de bromure de potassium et de bromure cuivrique, ce dernier étant en excès. Le corps obtenu cristallise sous forme de touffes d'aiguilles noires, brillant d'un vif éclat métallique. Ces aiguilles peuvent facilement atteindre une longueur de 5^{cm}, mais leur épaisseur ne dépasse pas 1^{mm}. Les cristaux

(1) CORDIER, *Annales de Chimie*, 10e série, 15, 1931, p. 228.

opaques n'ont pu être examinés au microscope polarisant. L'étude goniométrique est rendue difficile par l'absence de belles facettes et par la nécessité de travailler rapidement en soufflant de l'air sec sur les aiguilles, lesquelles hygroscopiques se liquéfient au contact de l'air. Les faces prismatiques des aiguilles forment les angles 65°, 115°, 65°, 115°.

Pour examiner un cristal aux rayons X il est nécessaire de le protéger contre l'humidité; pour cela nous l'avons couvert d'une couche de *styroflex* (polystérol). Une chambre photographique, construite spécialement pour l'étude de ces cristaux comportait une platine de Federoff permettant toutes les rotations du cristal, un dispositif particulier pour l'introduction des corps déshydratants et deux orifices en vue d'une circulation d'air sec.

Les diagrammes de Laue pris normalement à l'axe de l'allongement de l'aiguille montrent un plan de symétrie vertical (parallèle à l'allongement). Ce qui conduit à penser que ces cristaux cristallisent dans le système monoclinique. La période de translation le long de l'allongement est $a = 4{,}28$ Å.

Plaçant ensuite l'aiguille horizontalement, nous avons fait des clichés d'un cristal tournant autour de l'axe b (axe binaire), perpendiculaire à l'axe a et au plan de symétrie. La période de translation est $b = 14{,}43$ Å.

Nous avons ensuite recherché le troisième paramètre de la maille élémentaire, que nous savons être normal à l'axe b, mais sa direction fait avec l'axe a un angle β que nous ignorons. Pour trouver cet axe, des diagrammes de Weissenberg autour de l'axe a ont été utilisés, ce qui a permis l'identification des taches $(0kl)$ et $(1kl)$.

On trouve

$$c \sin\beta = 9{,}2196, \qquad \beta = 108°23' \pm 10', \qquad c = 9{,}71 \text{ Å}.$$

Une orientation convenable du cristal par la platine de Federoff a permis de vérifier ces valeurs et de les préciser, grâce aux taches $(h00)$.

Une autre preuve de l'exactitude de l'angle β est fournie par les mesures goniométriques.

L'angle aigu α du parallélogramme formé par la section normale à l'axe de l'allongement est égal à 65°.

On peut calculer $c' = c \sin\beta$ en fonction de α et de b,

$$c' = c \sin\beta = \operatorname{tang}\frac{\alpha}{2}\, b = 9{,}193,$$

et, en connaissant β,

$$c = \frac{c'}{\sin\beta} = 9{,}68 \text{ Å}.$$

Nous retrouvons ainsi les valeurs déjà citées.

Le bromure double de cuivre et de potassium cristallise dans le système monoclinique-holoédrique.

Le nombre N de molécules entrant dans la maille élémentaire est

$$\frac{abc \sin\beta D_m L}{M},$$

D_m, densité mesurée par la méthode de flottation étant 3,92.

On trouve $N = 3{,}944 \simeq 4$.

Nous avons ensuite recherché le groupe spatial par les lois d'extinction des taches. Les taches (hkl) sont généralement toutes observées. Les taches $(0k0)$, $(h00)$ et $(00l)$ apparaissent seulement pour $k = 2n$, $h = 2n$ et $l = 2n$.

Les taches $(h0l)$ sont relativement intenses si $(h+l) = 2n$, et très rares et faibles quand $(h+l) = 2n \pm 1$.

Nous proposons donc comme groupe spatial $C_{2h}^{2} - P2_1/m$.

OCÉANOGRAPHIE. — *Essai d'une définition de la vase des estuaires.* Note [1] de M. **Jacques Bourcart**, transmise par M. Charles Pérez.

Les études entreprises sur le régime de la sédimentation dans le bas cours des fleuves par un groupe de mes élèves, m'ont conduit à essayer de définir cette substance *très uniforme* qui se dépose dans la plupart des estuaires des fleuves atlantiques, de la mer du Nord au golfe de Guinée, et que l'on appelle communément *vase*, par opposition aux *limons* d'inondation des cours d'eau et aux *boues* océaniques. Il n'est, d'ailleurs, pas démontré que les dépôts de vase ne se fassent que dans les estuaires.

La vase est une substance dont la couleur va du gris au noir. Très visqueuse, elle est savonneuse au toucher bien que l'on puisse souvent, par cette simple opération, y discerner déjà une phase sableuse. Si l'on mélange, sans trop grande agitation, la vase avec de l'eau, le mélange, abandonné au repos, se sépare de l'excès de liquide et, au bout d'un certain temps, la vase déposée prend une viscosité qui reste assez stable.

La vase dégage toujours une odeur sulfhydrique plus ou moins prononcée. Abandonnée sous l'eau aérée, la partie supérieure (1 à 2^{mm}) devient, par oxydation, d'un jaune ocreux.

---

[1] Séance du 18 septembre 1939.

Séchée, elle a l'aspect de l'argile et une couleur d'un gris plus clair.

Il est impossible de donner de ce *mixte* une définition granulométrique ou minéralogique.

En effet : 1° contrairement aux opinions anciennes, la partie minérale de la vase comprend très souvent une phase sableuse (grains de $0^{mm},1$ à $0^{mm},02$) et une phase pulvérulente ($< 0,02$) dont l'importance relative est variable, mais qui modifie peu les propriétés d'ensemble du mixte.

2° La nature de la phase pulvérulente surtout est très variable : essentiellement calcaire dans la Seine et dans l'Orne, elle est presque exclusivement quartzeuse dans les rivières bretonnes; les *minéraux de l'argile* y jouent un rôle accessoire.

La fraction minérale ne constitue au *maximum* que 70 % de la vase; le reste du mixte est formé d'une substance très finement granulaire qui, à l'exception d'un peu de fer, est entièrement organique. Liés à cette substance, on trouve dans la partie supérieure de l'estuaire des fragments végétaux, souvent réduits à la cutine et où, en tout cas, la cellulose n'est plus reconnaissable, des spores et des grains de pollen. L'étude des vases ou des produits de lavage du maërl vaseux, débris de coquille ou cailloutis, sables vaseux de l'estuaire de la Penzé, m'a montré que cette fraction organique était essentiellement constituée par des débris d'algues, rouges, brunes ou vertes, finement triturées et d'autant moins reconnaissables que l'on va du large vers l'amont. Dans les mêmes conditions, ce produit organique auquel je donnerai le nom d'*algon*, passe du vert pâle au gris brunâtre en lame mince. Conservé, en laboratoire, dans l'eau confinée, l'algon subit aussi cette modification qui s'accompagne de dégagement de H^2S. Une très riche flore bactériologique, surtout de grands Spirilles, se développe alors.

Dans toute l'étendue de l'estuaire, jusqu'à l'extrême limite des marées et bien au delà de la pénétration des eaux salées, la vase comporte toujours, en très grande quantité, des spicules d'Éponges siliceuses (notamment de Tétractinellides), des valves de Diatomées marines ou fluviales, des Coccolites, enfin des coquilles de Foraminifères très variées. Ces fragments sont absolument caractéristiques de *toutes* les vases de l'Atlantique. Les pêches au filet à plankton, dans la partie supérieure des estuaires, permettent de les récolter, notamment dans l'écume. Il faut y ajouter, pour la Penzé, un plankton vivant, surtout composé de grands Flagellés. A l'inverse de celui de la rade, il se maintient longtemps vivant au laboratoire.

La partie toute supérieure des vasières est aussi très riche en vie : Diatomées, Cyanophycées, Thiobactéries, puis : Infusoires, larves d'Annélides très variées. Ces derniers organismes vivent encore dans la vase à une profondeur de quelques centimètres.

Il nous semble résulter de ces observations :

1° que la vase des estuaires doit être définie comme le résultat de l'agglomération d'une substance inerte, sableuse et pulvérulente, d'importance variable, par un *liant* d'origine organique;

2° qu'une grande partie de ce liant est constituée par un produit visqueux provenant de la destruction des prairies d'algues, l'*algon*, qui, surtout dans les parties amont, s'associe avec une matière analogue provenant de la décomposition des fragments de végétaux continentaux flottés par la rivière. La matière organique est toujours liée avec un peu de fer. C'est elle qui donne à la vase ses propriétés essentielles, notamment sa viscosité et sa cohésion. Sa nature chimique et son mode d'évolution restent à déterminer.

HYDROGÉOLOGIE. — *Le problème de l'eau dans le Tanezrouft.* Note de M. **Nicolas Menchikoff**, présentée par M. Charles Jacob.

La grande piste automobile de Colomb-Béchar à Gao, qui est la voie transsaharienne la plus directe, la plus facile et la mieux entretenue, traverse, au Sud de Reggane, sur plusieurs centaines de kilomètres, l'une des régions les plus désolées de la Terre, le Tanezrouft.

A mi-chemin entre Reggane et Tabankort, à plus de 500^{km} de chacune des oasis, se trouve la station bien connue de Bidon 5 avec un superbe phare d'aviation et des distributeurs d'essence, mais sans eau.

Les cartes portent en plein milieu du Tanezrouft d'assez nombreux points d'eau, tels que Azenazal, Aïn, Cheikh, les trois Amranane et bien d'autres, mais ce sont tous des puits d'oueds ne donnant qu'après les pluies; comme ces dernières sont ici d'une extrême rareté, ces puits restent secs pendant des années entières et, de ce fait, sont sans intérêt pratique.

Peut-on mieux faire?

Pour étudier cette question et sur la demande du commandant du Territoire d'Aïn Sefra, j'ai pris part aux reconnaissances du *peloton*

motorisé du Tanezrouft, au cours desquelles j'ai pu établir les grandes lignes de la structure géologique, d'ailleurs très simple, du Tanezrouft.

Dans l'ensemble il s'agit d'une immense cuvette synclinale, allongée NNE-SSO, à flancs très faiblement inclinés, et affectée de quelques ondulations secondaires. La succession y est, de bas en haut, la suivante :

1° *Soubassement cristallin*, affleurant très largement à l'Est du Tanezrouft et essentiellement formé de roches métamorphiques (gneiss, micaschistes, amphibolites, quartzites) avec intrusions granitiques, massifs de rhyolites, roches filoniennes et filons de quartz.

2° *Grès continentaux albiens*, qui forment une bordure de largeur variable, pouvant atteindre plusieurs dizaines de kilomètres. C'est l'équivalent des grès albiens (Continental intercalaire de C. Kilian) du Tademaït; ce sont des grès généralement tendres, plus ou moins grossiers, avec niveaux de galets de quartz et à stratification entrecroisée fréquente. La puissance, très variable, peut atteindre localement quelques centaines de mètres (Aït Nafane).

3° *Marnes lagunaires* (*cénomano-turoniennes?*), qui affleurent sur d'immenses surfaces dans la partie centrale du Tanezrouft. Généralement verdâtres, gypsifères, salées et pyriteuses, elles s'épaississent vers le Sud et s'y chargent davantage en gypse.

4° *Couches marines sénoniennes et éocènes*, en lambeaux souvent importants dans la partie centrale du Tanezrouft. Ce sont des marnes blanches avec des bancs calcaires; les niveaux fossilifères (principalement à Huîtres) y sont fréquents (1).

Au point de vue hydrogéologique, on peut s'en tenir aux trois termes suivants : 1° le soubassement cristallin imperméable; 2° le niveau gréseux perméable; 3° la couverture marneuse imperméable. Cet ensemble réalise les conditions idéales pour l'existence d'une nappe aquifère, pourvu toutefois que le niveau perméable médian soit suffisamment alimenté.

Bien que les grès du Tanezrouft soient, dans la région de Reggane, en continuité avec les grès aquifères du même âge du Tademaït, je ne pense pas que les eaux du Tademaït puissent passer dans le Tanezrouft; les deux régions sont en effet séparées par un léger mouvement anticlinal. Le niveau gréseux du Tanezrouft doit être principalement alimenté par les oueds qui viennent de l'Est, des montagnes du Mouidir, de l'Ahenet, du Hoggar et de l'Adrar des Iforas. Nous n'avons pas encore de données précises sur cet immense bassin d'alimentation, dont la superficie se mesure par milliers de kilomètres carrés; mais on sait que tous les ans plusieurs oueds y sont en crue plus ou moins forte. L'eau ne franchit pas l'auréole gréseuse et peut-être s'achemine-t-elle souterrainement vers le

(1) R. Furon et N. Menchikoff, *C. R. som. Soc. géol. Fr.*, 1935, p. 102.

centre de la cuvette où elle serait protégée par la couverture marneuse imperméable. Même avec des apports d'eau actuellement insuffisants, on peut se demander si, sous cette couverture marneuse, il n'y aurait pas d'importantes réserves fossiles, emmagasinées depuis les périodes précédentes, qu'on sait avoir été moins désertiques ([2]).

En résumé, malgré l'insuffisance de nos connaissances géologiques, topographiques et surtout météorologiques, on peut envisager l'existence dans le Tanezrouft, à une profondeur accessible par les sondages, d'une nappe aquifère qu'il y aurait grand intérêt à prospecter.

CHIMIE PHYSIQUE BIOLOGIQUE. — *Nouvelle application de la colorimétrie cinétique à l'étude et au dosage des vitamines et provitamines* D. Note ([1]) de MM. **Yves Raoul** et **Paul Meunier**, présentée par M. Maurice Javillier.

En 1936, Brockmann et Yung Hwang Chen ([2]) ont signalé la possibilité d'un dosage colorimétrique de la vitamine D, fondé sur la coloration jaune (bande d'absorption à $500^{m\mu}$) que fournit avec ce corps la solution concentrée de $SbCl^3$ dans le chloroforme (réactif de Carr et Price). Mais, ainsi que les auteurs le notaient eux-mêmes, ce dosage est troublé par la vitamine A, qui donne une coloration bleue dont le spectre est très étalé, et par d'autres stérols qui se colorent en rose dans les mêmes conditions. Les mêmes critiques, développées par Robinson et Young ([3]), montrent bien que la méthode proposée n'est utilisable que pour les solutions simples de calciférol.

Nous nous sommes demandé si, comme dans certains cas analogues ([4]), l'étude cinétique de la réaction ne pourrait pas permettre de distinguer la vitamine D de sa provitamine et d'autres stérols. En utilisant la solution de $SbCl^3$ additionnée d'une petite quantité d'anhydride acétique (réactif que nous utilisons pour la vitamine A) nous avons constaté que la réaction atteint son maximum d'intensité (absorption mesurée dans la région λ 400 à $450^{m\mu}$) au bout de 45 à 60 secondes avec le calciférol; au bout de 7

([2]) L. Joleaud et N. Menchikoff, *C. R. som. Soc. géol. Fr.*, 1934, p. 213.

([1]) Séance du 18 septembre 1939.

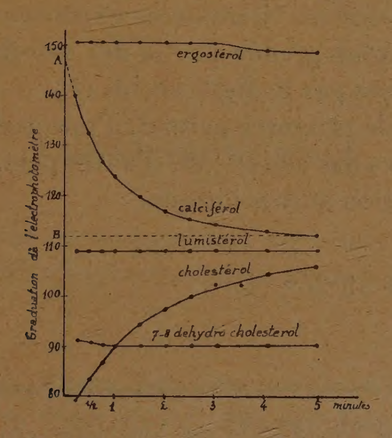
([2]) *Z. f. Physiol. Chem.*, 241, 1936, p. 129.

([3]) *Chem. and Ind.*, 55, 1936, p. 835.

([4]) P. Meunier et Y. Raoul, *Comptes rendus*, 206, 1938, p. 1148.

à 8 minutes avec l'ergostérol et le lumistérol; au bout d'un temps plus long encore avec le cholestérol. Mais ces résultats, quoique nets, ne peuvent entraîner de conclusion sûre lorsqu'on opère sur des mélanges. Enfin la vitamine A demeure toujours très gênante.

Nous avons donc modifié notre réactif. Nous nous sommes basés sur la comparaison du réactif de Carr et Price, utilisé pour le dosage de la vitamine A, et du réactif de Liebermann (anhydride acétique et acide sulfurique en solution chloroformique) utilisé pour le dosage des stérols. Ce dernier donne avec la vitamine A une coloration analogue à celle que donne le réactif de Carr et Price, mais encore plus fugace; avec les stérols on obtient des colorations vertes apparaissant après un stade rosé de courte durée. Le réactif de Liebermann seul ne nous fournissant pas les différenciations recherchées, nous nous sommes arrêtés à un mélange des deux réactifs (5). Nous avons finalement adopté le réactif suivant : solution



chloroformique saturée de chlorure d'antimoine 30$^{cm^3}$; anhydride acétique 3$^{cm^3}$; acide sulfurique concentré 5 gouttes. Dans la cuve d'observation de l'électrophotomètre (6), 3$^{cm^3}$,5 du réactif précédent *fraîchement préparé* sont mélangés à 0$^{cm^3}$,5 de solution chloroformique du produit (renfermant 50$^{\gamma}$ de stérol) et, après agitation, l'absorption lumineuse est mesurée avec l'écran bleu de l'appareil de 30 en 30 secondes. L'observation poursuivie 4 à 5 minutes permet de constater les faits représentés sur le graphique. Avec un stérol à une double liaison, comme le cholestérol, la

---

(5) Il nous est clairement apparu que toutes ces réactions colorées doivent avoir le même mécanisme.

(6) P. MEUNIER, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 19, 1937, p. 113.

réaction se développe lentement. Avec des composés à deux doubles liaisons conjuguées dans le cycle B, comme le lumistérol, l'ergostérol (provitamine D_2) et le 7-8-déhydrocholestérol (provitamine D_3), la réaction atteint d'emblée une certaine intensité qui se maintient à une valeur constante. Avec des composés à trois doubles liaisons conjuguées, comme les vitamines D_2 et D_3, la coloration, très intense dès le début, diminue rapidement pour se fixer à un certain niveau.

On voit que l'étude cinétique de la réaction permet, pour ainsi dire, de compter le nombre de doubles liaisons du cycle B *d'un stérol* (7).

Les applications pratiques de cette réaction ne paraissent pas moins importantes. Il est possible de fonder sur celle-ci une méthode de dosage chimique de la vitamine D dans des milieux tels que les insaponifiables de foie de poissons. En effet il y a une relation linéaire entre la hauteur de chute de la courbe cinétique (mesurée par AB sur la courbe du calciférol par exemple) et la quantité de vitamine en expérience. D'autre part, il est possible d'éliminer la plus grande partie des stérols gênants, à configuration *trans*, précipitables par le digitonoside (8).

En résumé, la méthode proposée permet, d'une part, d'étudier le système des liaisons éthyléniques des stérols, et, d'autre part, de doser ceux de ces composés ayant une action antirachitique.

La séance est levée à 15h30m.

A. Lx.

---

(7) Nous nous proposons d'étudier le cas longtemps controversé du tachystérol, mais les circonstances ne nous ont pas permis de nous procurer ce corps.

(8) A. Windaus, *Ber. d. chem. Ges.*, 12, 1909, p. 238.